

51

Int. Cl.:

C 07 c, 69/54

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 21

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2319 688

Aktenzeichen: P 23 19 688.5-42

Anmeldetag: 18. April 1973

Offenlegungstag: 6. Dezember 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 17. Mai 1972

33

Land: Frankreich

31

Aktenzeichen: 7218382

54

Bezeichnung: Verfahren zum Umestern von ungesättigten Estern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Rhonc-Progil, S.A., Paris

Vertreter gem. § 16 PatG: Hegel, K. Th., Dr.; Dickel, K., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Falize, Claude, LeHavre; Bouniot, Albert, Melle (Frankreich)

DT 2319688

DR. KARL TH. HEGEL · DIPL.-ING. KLAUS DICKEL

P A T E N T A N W Ä L T E

2319688

2000 Hamburg 50

Große Bergstraße 223

Postfach 50 06 62

Telefon: (0411) 398295

Telegramm-Adresse: Doellnerpatent

Ihr Zeichen:

Unser Zeichen:

Datum

Dr. He/Bo

16. April 1973

Mappe : H 2085

SOCIÉTÉ RHÔNE PROGIL

6 rue Piccini, Paris (16<sup>0</sup>), Frankreich

Verfahren zum Umestern von ungesättigten Estern

Wenn ein Ester, der infolge Anwesenheit von Mehrfachbindungen, insbesondere einer olefinischen Doppelbindung, in einer seiner Ausgangskomponenten, speziell im Säureradikal, ungesättigt ist, und der sich von einem Alkohol mit niedrigeren Siedepunkten herleitet, mit Hilfe eines Alkohols oder einer Alkoholmischung mit höherem Siedepunkt umgeestert wird, so ist diese Umesterungsreaktion für gewöhnlich von einer Nebenreaktion in Gestalt einer Polymerisation begleitet. Naturgemäß ist eine solche Nebenreaktion nachteilig, sowohl vom wirtschaftlichen Standpunkt infolge ihres Einflusses auf die Ausbeute der Umesterungsreaktion als auch aufgrund der technischen Schwierigkeiten, die bei der Trennung der Produkte der Reaktionsmischung infolge der Anwesenheit von Polymeren in der Mischung als Folge einer solchen Polymerisation sich ergeben.

Um die Entstehung solcher Polymerisationsreaktionen zu vermeiden oder mindestens zu begrenzen, sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren vor, das im wesentlichen darin besteht, die

309849/1199

Postcheckkonto: Hamburg 201220 · Bank: Dresdner Bank AG. Kto.-Nr. 5619897

.../2

Umesterung unter gleichzeitiger Gegenwart eines Katalysators, der speziell aus einem Metallalkoholat besteht, und eines Polymerisationsverhinderers durchzuführen, der aus einer Aminoverbindung besteht, die mindestens einen Benzolkern (einen Phenyl- oder Phenylenrest) und/oder mindestens einen Naphthalinkern (einen Naphthyl oder Naphthylenrest) im Molekül enthält. Diese Aminoverbindung soll einen so hohen Siedepunkt besitzen, daß sie als Schwanzprodukt bei der schließlichen Trennung der Bestandteile des Reaktionsgemisches durch Destillation im Verhältnis zu dem oder den gebildeten Ester(n) zurückbleibt.

Es wurde gefunden, daß bei Durchführung der Umesterung der Ester von Alkoholen mit niedrigerem Siedepunkt mit Hilfe eines oder mehrerer höhersiedender Alkohole und beim Abdestillieren und Entfernen des niedriger-siedenden Alkohols nach Maßgabe seiner Bildung im Reaktionsgemisch es unter diesen Umständen sehr leicht möglich ist, Umsetzungsraten des höhersiedenden Alkohols bzw. der Alkohole in einen oder mehrere Ester von 98 bis 100 % zu erreichen. Etwas derartiges war bisher in der industriellen Praxis in Abwesenheit von Polymerisationsinhibitoren auf Aminobasis, wie sie gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, nicht möglich.

Bei der praktischen Durchführung der Erfindung hat es sich herausgestellt, daß Titanisopropylat, das auch als Isopropyltitanat bezeichnet wird, ein besonders interessanter Umesterungskataly-

.../3

aktor ist. Als Polymerisationsverhinderer wird beispielsweise ein Amin, wie Paraphenylendiamin, Phenyl-naphthylamin oder noch besser Dinaphthylphenylendiamin verwendet.

Amine dieser Art sind im allgemeinen im Reaktionsgemisch bei der Temperatur, die für die Umesterungsreaktion angewendet wird, nur schwer löslich. Indessen liegen die von diesen Aminen verwendeten Mengen für gewöhnlich unter der Löslichkeitsgrenze in der Mischung bei der angegebenen Temperatur. In Anbetracht des hohen Preises dieser Polymerisationsverhinderer ist es vorteilhaft, den Hauptanteil hiervon zurückzugewinnen, und zwar insbesondere einen Teil hiervon in ungelöstem Zustande, beispielsweise durch Filtration, wenn die Reaktion beendet und die Reaktionsmischung kalt geworden ist.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung einer Aminoverbindung gemäß vorliegender Erfindung, insbesondere von Dinaphthylphenylendiamin, zusammen mit einem Alkoholat, wie Titanisopropylat, eine Verbindung mit katalytischer Wirkung liefert, die wesentlich aktiver ist als Hydrochinon, wenn dieses anstelle der Aminoverbindung verwendet wird, und gleichzeitig erheblich selektiver im Hinblick auf die Vermeidung der Bildung von Polymerisationsprodukten. Überdies hat Hydrochinon den Nachteil, daß es bei der Destillation als Kopfprodukt gegenüber den gebildeten Estern, insbesondere Methacrylestern, erscheint. Wenn man die Mengen an Hydrochinon,

.../4

309849/1199

-4-

die erforderlich sind, in Rechnung stellt, hindert dieses die anschließende Verwendung dieser Ester. Im Gegensatz hierzu destillieren die gemäß der Erfindung verwendeten Aminoinhibitoren nicht gemeinsam mit den Estern ab, so daß diese nach der Destillation lediglich einige wenige Teile pro Million der Inhibitoren enthalten.

Die anzuwendende Menge des Katalysators, insbesondere des Titanisopropylats, hängt von der Wassermenge ab, die ursprünglich im Reaktionsmedium anwesend ist. Die Wassermenge wird vorzugsweise vor dem Zusatz des Katalysators und dem Beginn der Umesterungsreaktion so weit wie praktisch möglich vermindert. Eine solche Verminderung lässt sich in der für die Umesterung verwendeten Apparatur selbst durch normale heteroazeotropische Destillation erreichen.

Gemäß vorliegender Erfindung wurde weiterhin festgestellt, daß die Verhinderungswirkung der Aminoverbindung dadurch wesentlich erhöht werden kann, daß begrenzte Luftmengen während des gesamten Verlaufs der eigentlichen Reaktion durch das Reaktionsmedium in Blasenform hindurchgeleitet werden. Hieraus folgt als besonders vorteilhafte Begleiterscheinung, daß es unter sonst gleichbleibenden Bedingungen infolge des Einblasens der Luft möglich ist, die Menge des zu verwendenden Inhibitors wesentlich zu vermindern, und zwar gegebenenfalls auf eine Menge, die unter der Löslichkeitsgrenze in dem nach der Reaktion auf etwa 20 bis 30°C gekühlten Reaktionsmedium oder der Reaktionsmischung liegt. Unter diesen Bedingungen bedarf es keiner Filtration des gekühlten Mediums oder der Mischung, und dieses erleichtert das Verfahren erheblich.

.../5.

309849/1199

-5-

Das Verfahren der Polymerisationsverhinderung mit Hilfe der Aminoverbindung, insbesondere beim Hindurchleiten von Luft, erfordert gewisse Arbeitsbedingungen, die innerhalb bestimmter Grenzen in Abhängigkeit von den verwendeten Substanzen eingeregelt werden müssen. Im folgenden werden die optimalen allgemeinen Arbeitsbedingungen für Umesterungsreaktionen von Methacrylesteren mit niedrigem Molekulargewicht, insbesondere von Methylmethacrylat, angegeben, wobei die Umesterung mit Alkoholen erfolgt, die 3 bis 22 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

- Hierbei wird ein molarer Überschuss von 10 bis 50 % des Ausgangsesters gegenüber dem angewandten Alkohol oder der Alkoholemischung verwendet.
- Das Verfahren wird bei Atmosphärendruck durchgeführt.
- Die Arbeitstemperatur liegt zwischen 95 und 110°C. Vorzugsweise wird die Temperatur auf dem gewünschten Wert durch Zusatz einer Hilfsflüssigkeit zum Reaktionsmedium oder der Mischung gehalten, die einen geeigneten Siedepunkt aufweist. Hierfür ist besonders Hexan geeignet. Hexan dient nicht nur zur Innehaltung des Siedepunktes für das Reaktionsmedium oder die Mischung, sondern es kann auch als Schleppmittel für Methanol dienen, da es mit Methanol ein heteroazeotropisches Destillat bildet, das 72 Gew.-% Hexan enthält und sich zwischen 10 und 25°C in zwei Phasen trennt.

.../6

309849/1199

- Die Menge des Katalysators, in erster Linie Titanisopropylat, das ggf. in Isopropanol gelöst sein kann, liegt innerhalb der Größenordnung von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, im Verhältnis zu dem gesamten Reaktionsmedium oder der Mischung.
- Die Menge des Polymerisationsverhinderers liegt innerhalb der Größenordnung von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, berechnet auf das gesamte Reaktionsmedium oder die Mischung, und schwankt je nach der durchgeführten Arbeitsweise, ob mit oder ohne Durchblasen von Luft gearbeitet wird. Falls Luft hindurchgeblasen wird, liegt die Luftmenge innerhalb der Größenordnung von 0,1 bis 0,5 cbm je Tonne des herzustellenden Methacrylesters oder der Methacrylestermischung.
- Die Kühltemperatur des Kopfdestillates, d.h. des heteroazeotropischen Destillates von Hexan und Methanol, wenn der Ausgangsester aus Methylmethacrylat besteht, liegt innerhalb der Größenordnung von 10 bis 20°C.
- Die Reaktionszeit liegt innerhalb der Größenordnung von 2,5 bis 4 Stunden.

Die beiliegende Zeichnung zeigt eine Vorrichtung, die zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung verwendet werden kann.

Die Vorrichtung besteht aus einem Reaktionsgefäß 1, das mit einem sich drehenden Rührer 2, einer indirekten Wärmeaustauschvorrichtung 3 üblicher Art, die eine Erhitzung oder Kühlung des im Gefäß enthaltenen Reaktionsmediums oder der Mischung ermöglicht, und einem Abzugsrohr mit Ventil 4 ausgestattet ist. Zusätzlich ist das Ge-

.../7.

fäss noch mit einer . . . on Einleitungsrohren für die Reaktionsteilnehmer und die Hilfsstoffe bei der Reaktion ausgerüstet, und zwar wie folgt :

Rohr 5 dient zum Einleiten des höhersiedenden Alkohols oder der Alkoholmischung,

Rohr 6 dient zum Einleiten der Hilfsflüssigkeit, insbesondere Hexan,

Rohr 7 dient zum Einleiten des Polymerisationsverhinderers,

Rohr 8 dient zum Einleiten des Katalysators,

Rohr 9 dient zum Einleiten des umzuesternden Esters,

Rohr 10 dient zum Einleiten von Luft, die durch den Gasverteiler 11 ausströmt.

Das Gefäss 1 ist mit einer Destillationskolonne 12 verbunden, und zwar einerseits durch die Rohrleitung 13, durch die die aus dem Reaktionsmedium oder der Mischung entweichenden Dämpfe aus dem Gefäss in die Kolonne aufsteigen, und weiterhin durch eine Rohrleitung 14, durch welche das Schwanzprodukt der Kolonne in das Gefäss zurückströmt.

Die dampfförmigen Kopfprodukte der Kolonne 12, die für gewöhnlich aus einer azeotropischen Mischung des bei der Veresterungsreaktion in Freiheit gesetzten niedrigsiedenden Alkohols und der Hilfsflüssigkeit bestehen, also meist aus einer azeotropischen Mischung von Methanol und Hexan, entweichen durch die Rohrleitung 15, streichen dann nacheinander durch den Kondensator 16

.../8

309849/1199

-b-

und einen Kühler 17, wobei sie verflüssigt werden, und das erhaltene Kondensat läuft dann durch die Rohrleitung 18 in die Dekantiervorrichtung 19, in der es sich in zwei Schichten trennt; die eine, die an niedrigsiedendem Alkohol, insbesondere Methanol, reich ist, wird durch die Leitung 20 abgezogen, während die andere, die an Hilfsflüssigkeit, insbesondere Hexan, reich ist, durch die Rohrleitung 21 zum Kopfteil der Kolonne 12 zurückströmt.

In die Rohrleitung 18 ist eine Trennvorrichtung für Gas und Flüssigkeit eingeschaltet, die durch die Ziffer 22 angedeutet ist. Sie ermöglicht es, daß die durch die Leitung 10 eingeleitete Luft durch eine Rohrleitung 23 entweichen kann.

Das Verfahren kann in der beschriebenen Apparatur durchgeführt werden, wobei man wie folgt verfährt.

Zunächst wird das Gefäß mit geeigneten Mengen eines hochsiedenden Alkohols oder mehrerer Alkohole, ferner Hilfsflüssigkeit und dem Polymerisationsverhinderer beschickt, die durch die Leitungen 5, 6 und 7 zugeführt werden.

Erforderlichenfalls wird der Alkohol oder werden die Alkohole in der entstehenden Mischung dadurch entwässert, daß in der Vorrichtung eine heteroazeotrope Destillation des Wassers mit der Hilfsflüssigkeit stattfindet. Dieses Heteroazeotrop wird im Absetzgefäß 19 getrennt. Das Wasser wird durch die Leitung 20 abgezogen und die Hilfsflüssigkeit fließt durch die Leitung 21 in die Kolonne zurück.

.../9

309849/1199

-p-

Wenn die Mischung im Gefäß wasserfrei ist, wird sie auf 40°C gekühlt, anschließend wird der Inhibitor aktiviert, indem begrenzte Mengen Luft durch die Leitungen 10 und 11 eingeleitet werden. Dann wird der Katalysator durch die Rohrleitung 8 in das Gefäß hineingebracht. Das Gefäß wird erhitzt, worauf der umzuesternde Ester auf einmal durch die Rohrleitung 9, wie oben angegeben, einströmt. Wenn der Ester jedoch wasserhaltig ist, kann man ihn kontinuierlich nicht unmittelbar in das Gefäß durch die Rohrleitung 9, sondern durch eine Rohrleitung 24 in den unteren Teil der Kolonne 12 einleiten. In dieser Kolonne wird der Ester azeotropisch dehydratisiert, durch die Dämpfe, die unterhalb der Rohrleitung 24 durch die Leitung 13 einströmen. Auf diese Weise wird der Ester von Wasser befreit und strömt zum Fusse der Kolonne, von wo er kontinuierlich durch die Rohrleitung 14 in das Gefäß 1 einfließt. Für die wahlweise Verwendung der Rohrleitungen 9 und 24 im Verfahren können diese mit Ventilen 25 bzw. 26 ausgestattet sein.

Nunmehr findet die Umesterungsreaktion statt. Das Luftdurchblasen wird fortgesetzt und der durch die Reaktion in Freiheit gesetzte niedrigsiedende Alkohol wird durch die Leitung 20 als untere Schicht aus dem Absetzgefäß abgezogen, während die Luft durch die Rohrleitung 23 abströmt. Wenn das Verfahren beendet ist, wird der Luftstrom abgestellt und das rohe Reaktionsprodukt fließt durch die Abzugsleitung 4 ab.

Die folgende Trennung der Bestandteile des Rohproduktes geschieht nach üblichen Destillationsgrundsätzen. Das gleiche gilt für die Wiedergewinnung des niedrigsiedenden Alkohols, der bei der Reaktion in Freiheit gesetzt worden ist, und ggf. für die Wiedergewinnung

.../10

309849/1199

der Produkte, die durch den durch die Leitung 23 entweichenden Luftstrom mitgerissen sind.

Wie oben gesagt, ist die Menge des zu verwendenden Inhibitors bei Abwesenheit eines Luftstromes höher. Es ist dann notwendig, eine Filtration des gekühlten Rohproduktes vorzusehen, um den Inhibitorgehalt auf einen Wert herabzusetzen, der der Löslichkeit des Inhibitors in dem Produkt bei 20 bis 30°C entspricht, so daß die folgende Destillation nicht gehindert wird. Der so durch Filtration gewonnene Inhibitor kann im Verfahren wiedergewonnen werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen verschiedene Durchführungsformen des Verfahrens gemäß der Erfindung und gestatten, die Verwendung von Aminoinhibitoren gemäß der Erfindung mit den völlig üblichen Inhibitoren, wie Hydrochinon, zu vergleichen, das keine Aminoverbindung darstellt.

#### Beispiel 1

Versuch A: Das Verfahren wird unter Verwendung von Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor durchgeführt, also nicht in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung. Unter Benutzung der Apparatur, wie in der Zeichnung dargestellt und oben beschrieben, wird der Kessel 1 mit folgenden Stoffen beschickt :

Methylmethacrylat	300 g	( 3 Mole )
Normal-Octanol	260 g	( 2 Mole )
Titanisopropylat	1 g	( 0,13 % )
Hydrochinon	3 g	( 0,39 % )
Hexan	200 g	

.../11

In diesem Beispiel wird, ebenso wie in den folgenden, reines Titanisopropylat mit einem Gehalt von 28 %  $\text{TiO}_2$  verwendet.

Die obige Mischung wird bei Atmosphärendruck zum Sieden gebracht. Die Siedetemperatur bleibt während fast der gesamten Reaktionszeit zwischen 95 und 110°C. Am Ende der Reaktion ist es jedoch erforderlich, etwas Hexan zuzugeben, um die Temperatur innerhalb dieser Größenordnung zu halten.

Die Umwandlungsrate des Octanols in Abhängigkeit von der Zeit gestaltet sich wie folgt :

Nach 4 Stunden	92	%
Nach 5 Stunden	93	%
Nach 6 Stunden	93,5	%
Nach 7 Stunden	94,5	%

Nach 7 Stunden wurde das Verfahren abgebrochen, da im Reaktionsgefäß feste Niederschläge, also Polymerisationsprodukte, aufgetreten sind.

Das Hexan und das nicht umgesetzte Methylmethacrylat werden durch Destillation wiedergewonnen, dann wird der Rest der Reaktionsflüssigkeit unter einem absoluten Druck von 1 Torr rektifiziert. Man erhält auf diese Weise n-Octyl-Methacrylat von einer Reinheit von 96,55 %, das eine vergleichsweise hohe Menge nicht umgesetzten Octanols und eine geringe Menge von Methylmethacrylat und hochsiedenden Nebenprodukten enthält. Die Analyse des Produktes zeigt folgende Ergebnisse :

.../12

309849/1199

Octyl-Methacrylat	96,55 Gew.-%
Octanol	3,05 Gew.-%
Andere Verunreinigungen	0,4 Gew.-%

Bei der Rektifikation, die zur Gewinnung des obigen Erzeugnisses führte, wurde festgestellt, daß während der Reaktion mehr als 6% hochsiedende Nebenprodukte, berechnet auf die Menge des erzielten Octylmethacrylats, gebildet worden waren.

Versuch B: Hier wurde ein Aminoinhibitor gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet.

Das Verfahren wurde ebenso wie bei Versuch A beschrieben durchgeführt, aber das Hydrochinon wurde durch eine gleiche Gewichtsmenge von Dinaphthylphenylendiamin ersetzt, das im Handel unter dem Namen "Nonox CI" bekannt ist.

Nach 4 Stunden lag die Temperatur zwischen 105 und 110°C und die Octanolumwandlung hatte einen Betrag von 99,8% erreicht.

Die Mischung ist braun. Beim Kühlen schlägt sich Dinaphthylphenylendiamin nieder, was eine Filtration zu seiner Entfernung notwendig macht.

Die Analyse des durch Rektifikation unter einem absoluten Druck von 1 Torr erhaltenen n-Octylmethacrylats ergibt folgende Resultate:

Octylmethacrylat	99,45 Gew.-%
Octanol	0,25 Gew.-%
Andere Verunreinigungen	0,3 Gew.-%

.../13

~~-13-~~

Die Rektifikation gestattet die Feststellung, daß während der Reaktion 2,5 % hochsiedender Nebenprodukte, berechnet auf die Menge des erzielten Octylmethacrylats, gebildet worden sind.

### Beispiel 2

Das Verfahren wird im wesentlichen wie beim Versuch B in Beispiel 1 durchgeführt, aber anstelle von n-Octanol wird eine Destillationsfraktion verwendet, die etwa 75 Gew.-% n-Alkanole mit 12 Kohlenstoffatomen im Molekül und etwa 25 Gew.-% n-Alkanole mit 14 Kohlenstoffatomen im Molekül enthält. Diese Fraktion war vorher entwässert worden.

Der Kessel 1 wurde mit folgenden Substanzen beschickt :

Methylmethacrylat	375 g (3,75 Mole)
Destillatfraktion von Alkanolen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen	600 g (3,06 Mole)
Titanisopropylat	3 g (0,24 %)
Dinaphthylphenylen-diamin	3 g (0,24 %)
Hexan	264 g

Nach 3 Stunden erreichte die Umwandlung der Alkanole bei einer Temperatur von 100 bis 110°C den Betrag von 99%.

Wie beim Versuch B in Beispiel 1 erfolgt bei dem Kühlen der erhaltenen Reaktionsmischung eine Ausscheidung von Dinaphthylphenylendiämin, das zu seiner Entfernung einer Filtration bedarf.

.../14

Die Analyse der bei der Rektifikation unter Vakuum erhaltenen Mischung der Alkylmethacrylate mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe zeigt, daß ihre Reinheit 99,5 % beträgt. Sie enthalten 0,25 Gew.-% Alkanole, d.h. das Ergebnis liegt sehr nahe an demjenigen des Beispiels 1 in Versuch B.

Die Rektifikation zeigt, daß die Bildung der schweren Nebenprodukte 2,5 %, berechnet auf die Menge der Alkylmethacrylate mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylradikal, beträgt.

### Beispiel 3

Das Verfahren wird in der gleichen Apparatur, die in den vorhergehenden Beispielen benutzt wurde, unter Durchblasen von Luft mit der gleichen Alkanolmischung wie in Beispiel 2 durchgeführt, die jedoch nicht vorher entwässert wurde.

Der Kessel wurde mit folgenden Bestandteilen beschickt :

Alkanoldestillationsfraktion	
mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen	
im Molekül	740 g (3,78 Mole)
Dinaphthylphenylendiamin	1,45 g
Hexan	175 g

Die Mischung wurde zunächst durch Erhitzen entwässert, so daß das in der Alkanoldestillatfraktion ursprünglich enthaltene Wasser azeotropisch durch das Hexan entfernt wurde. Nach Kondensation der Dämpfe dieses Heteroazeotrops wurde das Kondensat im Absetzgefäß 19 getrennt, das Wasser wurde durch die Rohrleitung 20 abgezogen, und das Hexan wurde durch die Rohrleitung 21 über die Kolonne 12 und die Rohrleitung 14 in den Kessel zurück-

.../15

geleitet.

Die im Kessel vorhandene entwässerte Mischung wird dann auf 35°C gekühlt, worauf Luft durch die Rohrleitung 10 eingeleitet wurde, die durch den Gasverteiler 11 in Blasenform ausströmte, und zwar mit einer Geschwindigkeit von 0,192 l innerhalb von 20 Minuten.

Dann wurde der Katalysator der Mischung zugesetzt, und zwar 5,2 g Titanisopropylat, und hierauf 442 g Methylmethacrylat, entsprechend 4,42 Molen, das 0,02 % Wasser enthielt. Da dieses Methylmethacrylat einen geringen Wassergehalt aufweist, ist es logisch, es nicht unmittelbar durch die Rohrleitung 9 in den Kessel 1 einzuleiten, sondern durch die Rohrleitung 24 in die Kolonne 12. Da jedoch der Wassergehalt zu gering ist, um bei der tatsächlichen Durchführung des Verfahrens sich störend bemerkbar zu machen, kann man es gewünschtenfalls durch eine der beiden Rohrleitungen zuführen.

Die Reaktionszeit beträgt 3 Stunden, während deren die Arbeitstemperatur zwischen 105 und 110°C gehalten wird, wobei kontinuierlich Luft in Blasenform hindurchgeleitet wird. Die Gesamtmenge der so eingeleiteten Luft beträgt 0,192 l.

Die fertige Reaktionsmischung besitzt nach dem Kühlen auf 20°C eine Viskosität von 2,5 Zentistokes; dabei tritt keine Ausfällung des Polymerisationsverhinderers auf.

.../16

309849/1199

Das Umsetzungsverhältnis der Alkanole am Ende der Reaktion beträgt 99,5 %. Eine Analyse der bei der Rektifikation unter Vakuum erhaltenen Alkylmethacrylate mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest zeigt dieselben Ergebnisse wie in Beispiel 2. Die Rektifikation ergibt die Bildung eines hochsiedenden Nebenproduktes in Mengen von 1,8 %, berechnet auf die Menge der erhaltenen Alkylmethacrylate mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

#### Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 3 wurde ohne Hindurchleiten von Luft während der Umesterungsreaktion wiederholt.

Die Reaktionszeit ist die gleiche. Die fertige Reaktionsmischung besitzt nach Kühlung auf 20°C eine Viskosität von 9 Zentistokes, was bereits ein Hinweis auf eine höhere Bildung von Polymeren als in Beispiel 3 ist.

Das Umsetzungsverhältnis der Alkanole am Ende der Reaktion beträgt 98,5 %. Die Analyse <sup>der</sup> bei der Rektifikation unter Vakuum erhaltenen Methacrylatmischung ergibt dieselben Resultate wie in Beispiel 2 und 3. Die Rektifikation zeigt jedoch die Entstehung eines hochsiedenden Nebenproduktes in Mengen von 2,5 %, berechnet auf die Menge der erhaltenen Alkylmethacrylate mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

#### Beispiel 5

Das Verfahren nach Beispiel 4 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 5 g Dinaphthylphenylendiamin anstatt 1,45 g hiervon

.../17

verwendet wurden. Es ergibt sich, daß die Viskosität der fertigen Reaktionsmischung nach Kühlung auf 20°C lediglich 3,5 Zentistokes anstelle von 9 Zentistokes beträgt. Dagegen zeigt sich, daß das Dinaphthylphenylendiamin aus der kalten Mischung ausfällt, was eine Filtration derselben erfordert.

Das Umsetzungsverhältnis der Alkanole am Ende der Reaktion betrug 98,5 %. Eine Analyse der bei der Rektifikation unter Vakuum erhaltenen Methacrylatmischung zeigt dieselben Ergebnisse wie in den Beispielen 2 bis 4. Die Rektifikation zeigt die Bildung eines hochsiedenden Nebenproduktes in Mengen von 2 %, berechnet auf die Menge der erhaltenen Alkylmethacrylate mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

#### Beispiel 6

Das Verfahren wird im wesentlichen wie im Beispiel 3 durchgeführt. Der Kessel 1 wird zunächst mit folgenden Substanzen beschickt :

n-Butanol	520 g (7,05 Mole)
Dinaphthylphenylendiamin	2,65 g
Hexan	168 g

Nach der Entwässerung der Mischung wie in Beispiel 3 werden der Katalysator, nämlich 10,5 g Titanisopropylat, und hierauf 810 g, das sind 8,1 Mole, des Methylmethacrylats zugesetzt.

Die Reaktion dauert 2,5 Stunden zwischen 105 und 110°C. Das Gesamtvolumen der innerhalb dieser Zeit durchgeleiteten Luft betrug 0,7 l. Die erhaltene Reaktionsmischung zeigt nach dem Kühlen auf 20°C eine Viskosität von 1 Zentistoke; eine Ausfällung des Polymerisationsverhinderers trat nicht ein.

.../18

309849/1199

Das Umwandlungsverhältnis des Butanols am Ende der Reaktion betrug 99,5 %. Die Analyse des bei der Rektifikation unter Vakuum erhaltenen n-Butylmethacrylats zeigt dieselben Ergebnisse wie in den Beispielen 2 bis 5. Die Rektifikation zeigt die Bildung eines hochsiedenden Nebenproduktes in einer Menge von 1,8%, berechnet auf die Menge des erhaltenen Butylmethacrylats.

#### Beispiel 7

Das Verfahren wird im wesentlichen wie in Beispiel 3 durchgeführt aber anstelle der Mischung aus Alkanolen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül wird eine Destillatfraktion verwendet, die aus etwa 30 Gew.-% n-Alkanolen mit 16 Kohlenstoffatomen im Molekül und etwa 70 Gew.-% n-Alkanolen mit 18 Kohlenstoffatomen im Molekül bestand. Die Fraktion war vorher nicht entwässert worden.

Der Kessel 1 wurde zunächst mit folgenden Substanzen beschickt :

Destillationsfraktion von	
Alkanolen mit 16 bis 18	
Kohlenstoffatomen im Molekül	795 g (3,1 Mole)
Dinaphthylphenylendiamin	1,15 g
Hexan	218 g

Nach der Entwässerung der Mischung fügt man den Katalysator in Form von 3,9 g Titanisopropylat und hierauf 356 g (3,56 Mole) des Methylmethacrylats zu.

Die Reaktion dauert 3 Stunden bei etwa 105°C. Die gesamte innerhalb dieser Zeit hindurchgeleitete Luftmenge betrug 0,3 l. Die fertige, auf 20°C gekühlte Reaktionsmischung besitzt eine Viskosität von 5,5 Zentistokes; es tritt keinerlei Ausfällung des Polymerisationsverhinderers auf.

.../19

Das Umwandlungsverhältnis der Alkanole am Schluss der Reaktion beträgt 99 %. Die Analyse der bei der Rektifikation unter Vakuum erhaltenen Mischung der Alkylmethacrylate mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest zeigt die gleichen Ergebnisse wie in den Beispielen 2 bis 6. Daneben lässt die Rektifikation die Bildung eines hochsiedenden Nebenproduktes in Mengen von 1,4 %, berechnet auf die Menge der erhaltenen Alkylmethacrylate mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül, erkennen.

.../20

309849/1199

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umesterung eines Methacrylsäureesters eines Alkohols mit niedrigerem Siedepunkt, insbesondere von Methylmethacrylat, mit Hilfe eines 3 bis 22 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden Alkohols oder einer Mischung solcher Alkohole, die einen höheren Siedepunkt als der im Ester gebundene Alkohol aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung unter gleichzeitiger Gegenwart von Titanalkoholat als Katalysator und Dinaphthylphenylendiamin als Polymerisationsinhibitor durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Titanalkoholat aus Titanisopropylat besteht.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Titanisopropylat in Gestalt einer Lösung in Isopropanol angewendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der während der Umesterung verdrängte Alkohol durch Destillation und Abziehen nach Maßgabe seiner Bildung innerhalb der Reaktionsmischung entfernt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des höhersiedenden Alkohols oder der Alkohole in einen Ester oder mehrere Ester bis zu einem

.../21

309849/1199

-21-

Wert von 98 bis 100 % getrieben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung in einem Reaktionsmedium oder einer Mischung durchgeführt wird, die bis zum praktisch möglichen Maximum vor dem Zusatz des Katalysators und vor Beginn der Umesterungsreaktion entwässert worden ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwässerung des Reaktionsmediums oder der Mischung in der gleichen Apparatur erfolgt, die für die Umesterung benutzt wird, und zwar durch übliche heteroazeotropische Destillation.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein molarer Überschuss von 10 bis 50% des umzuesternden Esters gegenüber dem für die Umesterung verwendeten Alkohol oder der Alkoholemischung angewandt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Atmosphärendruck durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 95 bis 110°C durchgeführt wird.

.../22

30,9849/1199

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur durch Zusatz einer Hilfsflüssigkeit mit geeignetem Siedepunkt zum Reaktionsmedium oder der Mischung innerhalb des gewünschten Bereichs gehalten wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsflüssigkeit Hexan verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12 unter Verwendung von Methylmethacrylat, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Umesterung in Freiheit gesetzte Methanol durch heteroazeotrope Destillation mit Hexan aus der Reaktionsmischung entfernt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühltemperatur des aus einem Hexan-Methanol-Azeotrop bestehenden Kopfdestillats innerhalb eines Gebietes von 10 bis 20°C gehalten wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Titanalkoholats innerhalb eines Bereichs von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, berechnet auf das gesamte Reaktionsmedium oder die Mischung, liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Dinaphthylphenylen-diamins innerhalb eines Bereiches von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, berechnet auf das gesamte Reaktionsmedium oder die Mischung, liegt.

.../23

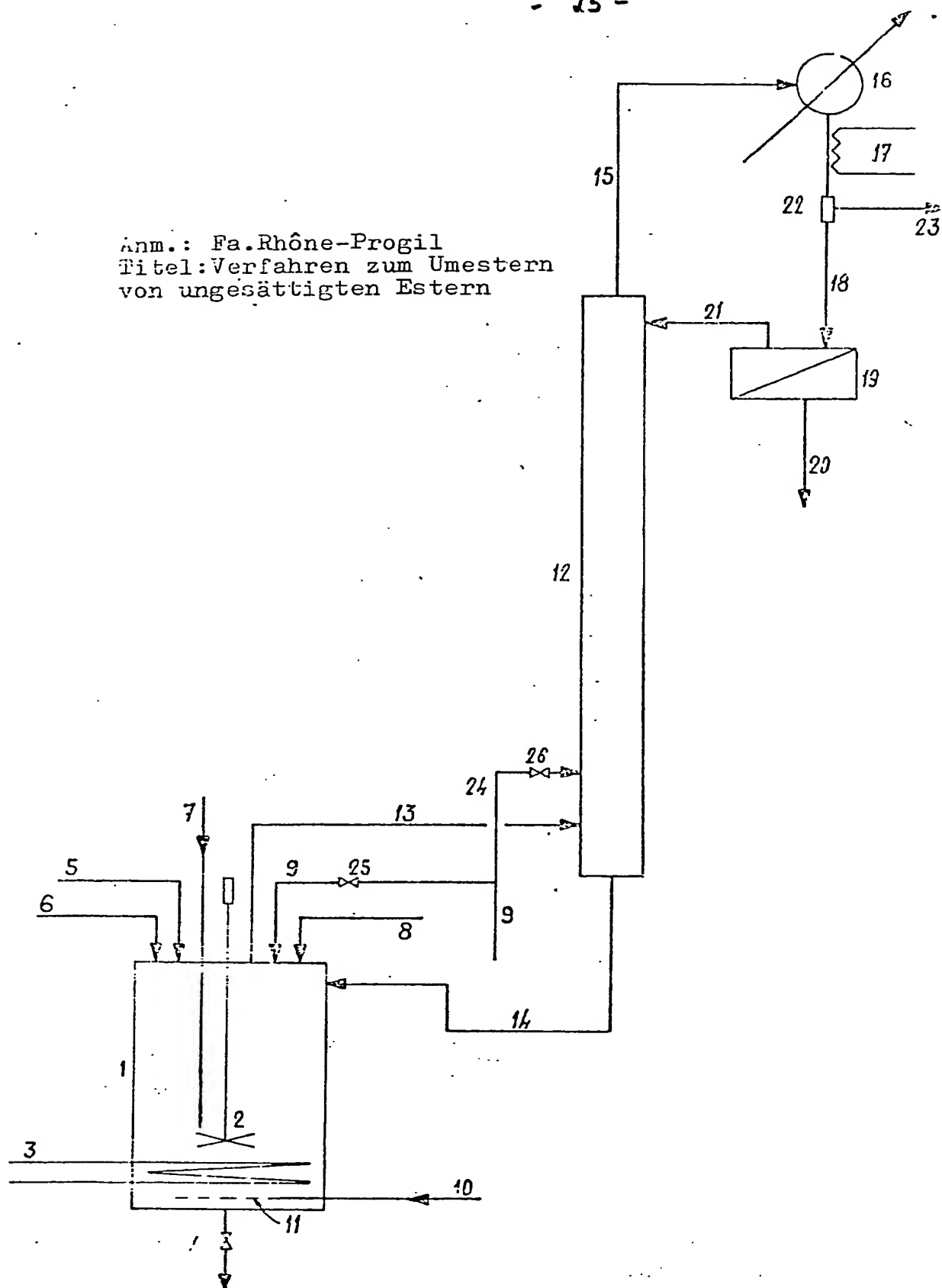
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß während des gesamten Verlaufs der Reaktion gemäßigte Luftmengen durch das Reaktionsmedium oder die Mischung hindurchgeleitet werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß während des Gesamtverlaufs der Reaktion eine Luftmenge von 0,1 bis 0,5 cbm, auf 1 Tonne des herzustellenden Methacrylsäureesters oder der Methacrylsäureestermischung berechnet, durch das Reaktionsmedium oder die Mischung hindurchgeleitet werden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Dinaphthylphenylen-diamins unter der entsprechenden Löslichkeitsgrenze in dem nach der Reaktion auf eine Temperatur innerhalb eines Bereiches von 20 bis 30°C gekühlten Reaktionsmedium oder der Mischung liegt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsdauer innerhalb des Bereichs von 2,5 bis 4 Std. liegt.

<sup>24</sup>  
Leerseite

**This Page Blank (uspto)**

**this Page Blank (uspto)**

Anm.: Fa. Rhône-Progil  
 Titel: Verfahren zum Umestern  
 von ungesättigten Estern



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**